

003959620

WPI Acc No: 1984-105164/ 198417

Antistatic treatment for thermoplastic polymers - involves using
fluorine-contg. benzimidazolium salts to improve properties in low
humidity air

Patent Assignee: VASILENOK YU I (VASI-I)

Inventor: LAGUNOVA V N; POZHARSKII A F; VASILENOK Y U I

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
SU 749084	A	19831215	SU 2715796	A	19790109	198417 B

Priority Applications (No Type Date): SU 2715796 A 19790109

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
SU 749084	A		6		

Abstract (Basic): SU 749084 A

The salts have general formula (I) (where R1 is F-contg. gp.
CH₂.CH₂.O.CO.(CF₂)_n.CF₃ (where n= 0-11), (II) (III) (IV) (if R₂ is H or
1-2C alkyl), CH₂CH₂OH or 1-4C alkyl, R₂ is H, 1-2C alkyl or F-contg.
gp. (V) (if R₁ is CH₂CH₂OH or 1-4C alkyl); A is Cl for I, NO₃
(CH₃)₂PO₄, CH₃SO₄, ClO₄, C₆H₅SO₃, CH₃.SO₃, CH₃.C₆H₄.SO₃ or acyl radical
-O.CO(CH₂)_mCH₃ (where m= 0-15) (if the cation contains F-contg. gps.)
or the F-contg. gps.) or the F-contg. gps. or O.c0.(CF₂)_p.CF₃ (where p=
0-11)).

As previously, the method involves applying a benzimidazolium
deriv. to the surface or into the bulk of the thermoplastic material.
The proposed method is esp. suitable in air of relative humidity
20-40%.



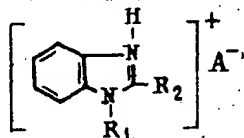
365D C.09 K 3/16; C 08 K 5/34

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

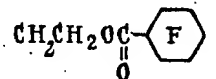
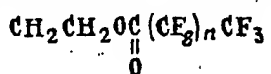
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 2715796/23-05
(22) 09.01.79
(46) 15.12.83. Бюл. № 46
(72) Ю.И.Василенок, В.Н.Лагунова,
А.Ф.Пожарский, О.М.Багрова
и Г.Г.Юрчук
(53) 678.073.04(088.8)
(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 406850, кл. С 09 К 3/16, 15.11.72.
2. Авторское свидетельство СССР
№ 336336, кл. С 09 К 3/16, 1970
(прототип).
3. Справочник по пластическим
массам. М.: "Химия", 1969, т. 2,
с. 445.

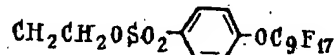
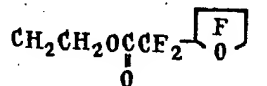
(54)(57) СПОСОБ АНТИСТАТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ путем нанесения на поверхность или введения в массу производных бензимидазолина, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью улучшения антистатических свойств при относительной влажности воздуха 20-40%, в качестве производных бензимидазолина применяют фторсодержащие соли бензимидазолия общей формулы



где R_i - фторсодержащие группы формул CH_2 , CH_2 , CH_2 , CH_2 , CH_2 .

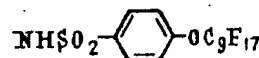


где $n = 0-11$



при R₂- водород или C₁-C₂-алкил, CH₂CH₂OH или C₁-C₄-алкил,

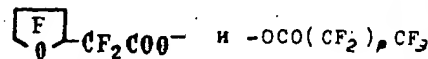
R_2 -- водород, C_1 - C_2 -алкил или фторсодержащая группа формулы



при R₁ - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или
C₁-C₄-алкил;

А - Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$,
 CH_3SO_4^- , ClO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$,
 $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ или ацильный ра-
 ди-кал $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$

где $m = 0-15$, когда в катионе присутствуют фторсодержащие группы, или фторсодержащие группы



где $\rho = 0-11$.

$$\frac{20}{(19)} \quad \frac{17007}{(11)} \quad \frac{1}{(67)}$$

Изобретение относится к способу уменьшения электризации термопластичных полимеров путем нанесения на них или введения в массу бензимидазолиновых соединений.

Известен способ деэлектризации термопластичных полимеров, например полиолефинов, полиметилметакрилата и других, путем нанесения на поверхность раствора концентрации 0,5 - 3,0 мас. % или введения в массу 0,5-6,0 мас. % не содержащих фтора иминобензимидазолинов или солей иминобензимидазолиной [1].

Удельное поверхностное сопротивление (ρ_s) полимеров согласно известному способу при относительной влажности 65±6% составляет $1,7 \cdot 10^9$ - $21,0 \cdot 10^{10}$ Ом (при введении в массу) или $6,0 \cdot 10^7$ - $3,1 \cdot 10^{10}$ Ом (при поверхностном нанесении).

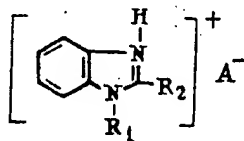
Однако при низкой (20-40%) относительной влажности воздуха, которая характерна для закрытых помещений в отопляемый период, антистатические свойства полимеров резко ухудшаются.

Наиболее близким по технической сущности и достигаемому результату к предлагаемому способу является способ, согласно которому в качестве антистатика, наносимого на поверхность или вводимого внутрь, применяют не содержащие фтора соли бензимидазолинов и неорганических или органических кислот, например бромистый 1-β-оксизтил-2-тридецил-3-н-бутилбензимидазолиний и т.д. ρ_s полимеров согласно известному способу составляет $3,6 \cdot 10^{10}$ - $8,2 \cdot 10^{11}$ Ом (при введении в массу) при относительной влажности 65% и температуре 20°C и $1,4 \cdot 10^{11}$ - $7,4 \cdot 10^{11}$ Ом при поверхностном нанесении [2].

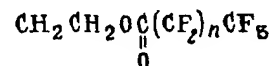
Однако антистатические свойства полимера при относительной влажности воздуха 20-40% резко ухудшаются (см. ниже контрольные примеры).

Целью изобретения является улучшение антистатических свойств термопластичных полимеров или относительной влажности воздуха 20-40%.

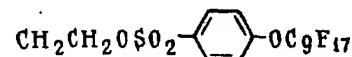
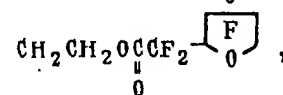
Цель достигается тем, что при осуществлении способа антистатической обработки термопластичных полимеров в качестве производных бензимидазолина применяют фторсодержащие соли бензимидазолия общей формулы



где R_1 - фторсодержащие группы формул

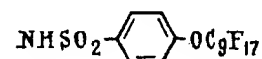


где $n = 0-11$, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(\text{F})$



при R_7 - водород или C_1 - C_2 -алкил, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или C_1 - C_4 -алкил,

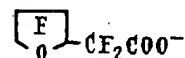
R_2 - водород, C_1 - C_7 -алкил или фторсодержащая группа формулы



при R_4 - $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ или C_1 - C_4 -алкил,

A^- - CF_3^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $(\text{CH}_3)_2\text{PO}_4^-$, CH_3SO_4^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$, $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ или ацил - $\text{OCO}(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$,

где $m = 0-15$, когда в катионе присутствуют фторсодержащие группы, или фторсодержащие группы



и $\text{OCO}(\text{CF}_2)_p\text{CF}_3$, где $p = 0-11$.

При поверхностном нанесении 0,2-4,0%-ных растворов фторсодержащих солей бензимидазолия на полимеры удельное поверхностное электрическое сопротивление (ρ_s) образцов составляет $1,0 \cdot 10^9$ - $8,0 \cdot 10^{11}$ и $4,0 \cdot 10^8$ - $3,0 \cdot 10^{11}$ Ом при 20±3°C и соответственно относительной влажности воздуха 20±5 и 40±5%.

Образцы полимеров при введении в массу 1-4 мас. % фторсодержащих солей бензимидазолия по предлагаемому способу имеют ρ_s $1,0 \cdot 10^{10}$ - $8,0 \cdot 10^{10}$ и $3,4 \cdot 10^9$ - $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом

при 20±3°C и соответственно относительной влажности воздуха 20±5 и 40±5%. предел текучести при растяжении (σ_T) 105-237 кгс/см², разрушающее напряжение при растяжении (σ_R) 115-128 кгс/см² и относительное удлинение при разрыве (ϵ) 250-600%.

Полимерные образцы, полученные по предлагаемому способу, обладают повышенной водостойкостью антистатического покрытия и лучшими антистатическими свойствами по сравнению с прототипом (см. контрольные примеры 22-31 и 37-39) и с образцами полимеров, обработанных широко

используемыми промышленными анти- статиками типа алкамонов ($\rho_5 \geq 3,3 \cdot 10^{12}$ Ом при внутреннем введении) [3].

Одновременно можно применять целевые добавки - красители, стабилизаторы, пластификаторы и др. Антистатики можно вводить в расплав полимеров обычными способами: на вальцах, в пластосмесителе тяжело- го типа или в экструдере.

П р и м е р 1. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм или полиметилметакрилата (ПММА) погружают на 20 с в 0,2%-ный раствор гидрохлорида N-β-(-перфторноненилсульфонил) оксиэтилбензимидазолия в этиловом спирте и затем сушат при комнатной температуре в вертикальном положении в течение 2 ч. ρ_5 обработанных таким способом образцов составляет $8,0 \cdot 10^{11}$ и $3,0 \cdot 10^{11}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

П р и м е р 2. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) обрабатывают, как в примере 1, но при концентрации антистатика 2,0%. ρ_5 обработанных таким способом образцов составляет $1,7 \cdot 10^{10}$ и $5,9 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответст-

венно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

П р и м е р 3. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полипропилен (ПП) обрабатывают, как в примере 2. ρ_5 обработанных таким способом образцов составляет $1,0 \cdot 10^{11}$ и $3,7 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

П р и м е р 4. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из блочного полистирола (ПСБ) обрабатывают, как в примере 2. ρ_5 обработанных таким образом образцов составляет $3,7 \cdot 10^{10}$ и $1,0 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

П р и м е р 5. Диски диаметром 50 мм и толщиной 1 мм из полиметилметакрилата (ПММА) обрабатывают, как в примере 2. ρ_5 обработанных таким способом образцов составляет $9,0 \cdot 10^9$ и $3,0 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$.

П р и м е р ы 6-21. опыты проводят в условиях примера 1, но применяют различные полимеры, антистатики и варьируют их содержание. Результаты приведены в таблице.

Номер примера	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора антистатика, %	ρ_5 , Ом, при относительной влажности, %	
				20 ± 5	40 ± 5
6	ПЭНП	Гидрохлорид 1-этил-2-(п-перфторноненилсульфамидо)-бензимидазолия	4,0	$9,3 \cdot 10^{10}$	$4,0 \cdot 10^{10}$
7	ПСБ	Бромид 1-β-(перфторацетилокси)-этил-2-этилбензимидазолия	2,0	$4,0 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{10}$
8	ПММА	Йодид 1-β-(перфторвалерилокси)-этил-2-метилбензимидазолия	2,0	$7,1 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$
9	ПЭНП	Нитрат 1-β-(перфторлаурилокси)-этил-2-этилбензимидазолия	2,0	$8,0 \cdot 10^9$	$3,1 \cdot 10^9$
10	ПП	Диметафосфат 1-(β-перфторгексагидробензилэтил)-бензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{10}$	$1,4 \cdot 10^{10}$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	ρ_5 , Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
11	ПММА	Метасульфат 1-(β- -перфтортетрагидро- фурил)-дифторацет- оксиэтил)-бензимида- золия	1,0	$8,2 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$
12	ПСВ	Перхлорат 1-метил-2- -(η-перфторноненил- оксибензолсульфамидо)- бензимидазолия	4,0	$6,0 \cdot 10^{10}$	$2,4 \cdot 10^{10}$
13	ПСВ	Бензолсульфонат 1- -β- перфторвалерил- окси)-этилбензимидазо- лия	2,0	$3,0 \cdot 10^{10}$	$9,0 \cdot 10^9$
14	ПСВ	-Толуолсульфонат 1-β-(перфторлаурил- окси)-этилбензими- дазолия	2,0	$1,0 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$
15	ПММА	Ацетат 1-β-(перфтор- гексагидробензоил- этил)-бензимидазо- лия	2,0	$7,0 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$
16	ПММА	Валерат 1-(β-перфтор- гексагидробензоил- этил)-бензимидазолия	2,0	$1,4 \cdot 10^{10}$	$4,8 \cdot 10^9$
17	ПММА	Стеарат 1-(β-перфтор- тетрагидрофурил-κ- -дифторацетоксиэти- лат)-бензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{10}$	$2,0 \cdot 10^{10}$
18	ПЭНП	Перфтортетрагидро- фурил-κ-дифторацетат- -1-бутилбензимидазо- лия	1,0	$1,0 \cdot 10^{11}$	$2,4 \cdot 10^{11}$
19	ПЭНП	Перфторацетат 1-оксиэтилбен- зимидазолия	2,0	$4,0 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$
20	ПЭНП	Перфторвалерат 1-оксиэтилбен- зимидазолия	2,0	$2,5 \cdot 10^9$	$9,0 \cdot 10^8$
21	ПЭНП	Перфторлаурат 1-бутилбензимида- золия	2,0	$1,0 \cdot 10^9$	$4,0 \cdot 10^8$
22	ПЭНП	Бромид 1β-окси- этил-2-тридецил- 2-н-бутилбензими- дазолия	0,2	$1,0 \cdot 10^{15}$	$1,0 \cdot 10^{14}$
23	ПЭНП	То же	1,0	$8,7 \cdot 10^{13}$	$9,0 \cdot 10^{12}$

Продолжение таблицы

Номер приме- ра	Полимер	Антистатик	Концентрация раствора, ан- тистатика, %	ρ_s Ом, при относитель- ной влажности, %	
				20±5	40±5
24	ПЭНП	" "	2,0	$3,5 \cdot 10^{13}$	$4,0 \cdot 10^{12}$
25	ПЭНП	" "	4,0	$1,0 \cdot 10^{13}$	$1,2 \cdot 10^{12}$
26	ПММА	Бромид 1-β-окси- этил-2-нонил-3- -карбометоксима- тилбензимидазолия	2,0	$5,0 \cdot 10^{13}$	$4,4 \cdot 10^{12}$
27	ПСБ	Бромид 1-этил-2- -амино-3-нонилбен- зимидазолия	3,0	$2,0 \cdot 10^{13}$	$1,8 \cdot 10^{12}$
28	ПСБ	Адипат 2-имино-1- -нонил-3-β-окси- этилбензимидазо- лия	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$5,0 \cdot 10^{12}$
29	ПСБ	Бромид 1-нонил-2- -бензилмин-3-н- -бутилбензимидазо- лия	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$7,0 \cdot 10^{12}$
30	ПЭНП	Алкамон ОС-2 (смесь бензолсульфонатов метилдиэтиламино- метильных производ- ных диэтиленгликоле- вых эфиров высших жирных спиртов)	2,0	$6,0 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^{12}$
31	ПММА	Алкамон Н (четвер- тичная аммониевая соль диэтиламино- метильных производ- ных диэтиленглико- левых эфиров насы- щенных и ненасыщен- ных высших жирных спиртов с метилбен- зосульфатом	2,0	$8,0 \cdot 10^{13}$	$3,0 \cdot 10^{12}$

Примеры 22-31 (контроль-
ные).

Опыты проводят в условиях приме-
ра 1, но используют различные поли-
меры, антистатик и варьируют их
содержание.

Пример 32. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4,0 мас.%
гидрохлорида N-β-(α-перфторноненил-
оксифенилсульфонил)-оксиэтилбензими-
дазолия на вальцах при 135±5°C в те-
чение 7 мин. Полученные образцы об-
ладают ρ_s $8,0 \cdot 10^{10}$ и $2,3 \cdot 10^{10}$ Ом при
20±3°C и соответственно относитель-
ной влажности 20±5 и 40±5% и имеют

G_r 110 кгс/см², G_p 125 кгс/см² и
ε 500%.

Пример 33. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 1,0 мас.%
нитрата 1-β-(перфторлаурилокси)-
этил-2-этилбензимидазолия на валь-
цах при 135±5°C в течение 7 мин.
Полученные образцы обладают ρ_s $6,0 \cdot 10^{10}$
и $1,5 \cdot 10^{10}$ Ом при 20±3°C и соот-
ветственно относительной влажности
20±5% и 40±5% и имеют G_r 115 кгс/см²
 G_p 127 кгс/см² и ε 550%.

Пример 34. Полиэтилен низ-
кой плотности смешивают с 4 мас.%
перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия

на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 1,0 \cdot 10^{10}$ и $3,4 \cdot 10^9$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 105$ кгс/см², $G_P 115$ кгс/см² и $E 520\%$.

Пример 35. Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1 мас.% перфторлаурата 1-бутилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 5,0 \cdot 10^{10}$ и $1,8 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 112$ кгс/см², $G_P 123$ кгс/см² и $E 600\%$.

Пример 36. Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% стеарата 1-(β -перфтортетрагидрофурил- ω -дифторацетоксиэтил)-бензимидазолия на вальцах при $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 5,0 \cdot 10^{10}$ и $2,2 \cdot 10^{10}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 237$ кгс/см², $G_P 128$ кгс/см² и $E 250\%$.

Пример 37 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 4 мас.% бромиды 1- β -оксиптил-2-нонил-3-карбометоксиметилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 6,0 \cdot 10^{13}$ и $7,0 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности $20 \pm 5\%$ и $40 \pm 5\%$ и

имеют $G_T 114$ кгс/см², $G_P 125$ кгс/см² и $E 530\%$.

Пример 38 (контрольный). Полиэтилен низкой плотности смешивают с 1,0 мас.% бромиды 1-этил-2-амино-3-нонилбензимидазолия на вальцах при $135 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 3,0 \cdot 10^{13}$ и $5,8 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 116$ кгс/см², $G_P 125$ кгс/см² и $E 500\%$.

Пример 39 (контрольный). Полиэтилен высокой плотности смешивают с 4,0 мас.% бромиды 1- β -оксиптил-2-тридецил-3-н-бутилбензимидазолия на вальцах при $155 \pm 5^\circ\text{C}$ в течение 7 мин. Полученные образцы обладают $\rho_s 8,0 \cdot 10^{13}$ и $5,0 \cdot 10^{12}$ Ом при $20 \pm 3^\circ\text{C}$ и соответственно относительной влажности 20 ± 5 и $40 \pm 5\%$ и имеют $G_T 220$ кгс/см², $G_P 135$ кгс/см² и $E 230\%$.

Применение предлагаемого способа позволяет улучшить антистатические свойства термопластичных полимеров при низкой относительной влажности воздуха. Такой способ может найти применение для уменьшения электризации пластмассовых деталей измерительных приборов, радиотехнической аппаратуры, оптических деталей из органического стекла и других, эксплуатируемых в закрытых помещениях в условиях пониженной относительной влажности воздуха. Это повысит точность измерений и надежность приборов.

Составитель В.Балгин

Редактор Э.Бородкина Техред М.Тепер Корректор И.Эрдейи

Заказ 10696/6

Тираж 639

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

филиал ППП "Патент", г.Ужгород, ул.Проектная, 4